

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ДИСИЛИЦИДЕ ХРОМА В ЩЕЛОЧНОМ И КИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Дылдин Н.А., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Исследование силицидов переходных металлов в качестве электрокатализаторов реакции выделения водорода (р.в.в.) привлекает внимание в связи с важной для практики возможностью получения водорода при меньших перенапряжениях по сравнению с соответствующими чистыми металлами.

Цель данной работы – исследование кинетики и механизма р.в.в. на дисилициде хрома в щелочном и сернокислом электролитах.

Материалом для исследования служил монокристаллический дисилицид хрома CrSi_2 , полученный методом Бриджмена. В качестве рабочих растворов использовались x М H_2SO_4 + $(0,5-x)$ М Na_2SO_4 ($x = 0,5; 0,15; 0,05$) и y М NaOH ($y = 0,5; 1,0; 2,0$). Растворы готовились из H_2SO_4 , Na_2SO_4 и NaOH марки «х.ч.» и деионизованной воды. Температура растворов 25°C .

Катодные поляризационные кривые CrSi_2 -электрода в растворах гидроксида натрия имеют однотипный вид и характеризуются наличием выраженного тафелевского участка с наклоном, равным $\sim 0,10$ В. Дифференциальная емкость C силицида при невысоких катодных поляризациях составляет $10\text{--}20$ мкФ/см² и слабо меняется с потенциалом; при $\Delta E > 0,15$ В емкость имеет обычные для твердых металлических материалов значения $\sim 30\text{--}50$ мкФ/см² и заметно повышается с E . Увеличение концентрации электролита вызывает рост емкости. Повышение емкости с потенциалом и ростом концентрации электролита обусловлено химическим растворением диоксида кремния, обладающего диэлектрическими свойствами. Спектры импеданса CrSi_2 во всем исследованном диапазоне потенциалов состоят из емкостной полуокружности при высоких частотах и индуктивной петли при низких частотах и удовлетворительно описываются эквивалентной электрической схемой для двухстадийного процесса, осложненного адсорбцией интермедиата на поверхности электрода. Из графиков импеданса следует, что р.в.в. протекает по маршруту разряд-электрохимическая десорбция.

В растворах серной кислоты при малых плотностях тока ($\lg i \approx -6 \dots -4$) на $E, \lg i$ -кривых CrSi_2 -электрода имеется тафелевский участок с наклоном $\sim 0,12\text{--}0,13$ В; при более высоких i происходит повышение наклона. Дифференциальная емкость силицида составляет $\sim 5\text{--}7$ мкФ/см², слабо зависит от потенциала и уменьшается при снижении кислотности среды. Низкие значения емкости CrSi_2 обусловлены наличием на его поверхности диэлектрической пленки SiO_2 , которая полностью не восстанавливается при невысоких катодных поляризациях. Снижение скорости химического растворения SiO_2 при понижении pH раствора обуславливает уменьшение значений C . Спектры импеданса силицида состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей и соответствуют маршруту р.в.в. разряд-электрохимическая десорбция.